

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年5月30日 (30.05.2003)

PCT

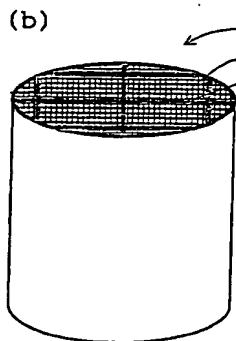
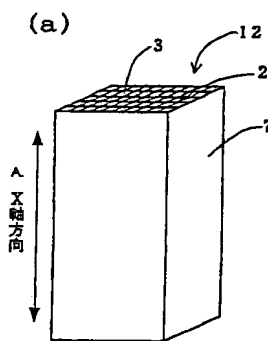
(10) 国際公開番号
WO 03/044338 A1

- (51) 国際特許分類: F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86, 39/20 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11903 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 樹川 直 (MASUKAWA, Naoshi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2002年11月15日 (15.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2001-353976 (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
2001年11月20日 (20.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

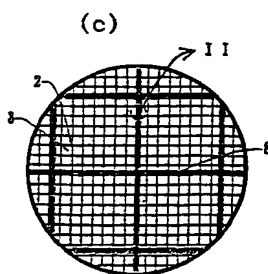
[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



A...X-AXIS DIRECTION



(57) Abstract: A honeycomb structural body (1) and a method of manufacturing the structural body, the honeycomb structural body (1) comprising a plurality of honeycomb segments (12) having outer peripheral walls (7), partition walls (2) disposed on the inside of the outer peripheral walls, and a large number of flow holes (3) formed of the partition walls (2) and passing in axial direction which are formed integrally with each other through connection layers (8), characterized in that, where the heat conductivity and thickness of the outer peripheral walls (7) are κc (W/mK) and $d c$ (cm), respectively, those of the connection layers (8) formed on the outer peripheral walls (7) are κa (W/mK) and $d a$ (cm), respectively, and those of the layers formed by combining the outer peripheral walls with the connection layers are κ (W/mK) and d (cm), respectively, the relation therebetween is $d/[(\kappa a/d a) + (\kappa c/d c)] \geq \kappa \geq d/[(\kappa a/d a) + (\kappa c/d c)] \times 0.6$, whereby an excessive temperature rise can be suppressed to provide the honeycomb structural body with an excellent durability.

[続葉有]

WO 03/044338 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

外周壁 7 と、外周壁の内側に配置された隔壁 2 と、隔壁 2 により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔 3 とを有する複数のハニカムセグメント 1 2 が接合層 8 を介して接合一体化されてなるハニカム構造体 1 である。外周壁 7 の熱伝導率及び厚みを各々 κ_c (W/mK) 及び d_c (cm)、前記外周壁 7 上に形成されている接合層 8 の熱伝導率及び厚みを各々 κ_a (W/mK) 及び d_a (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 κ (W/mK) 及び d (cm) とした場合に、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$ の関係である外周壁 7 及び接合層 8 を含むことを特徴とするハニカム構造体 1 及びその製造方法である。温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法である。

明 細 書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカム構造体に関し、特に耐久性に優れたハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカム構造体が用いられている。

この様な目的で使用されるハニカム構造体は、一般に、図5（a）及び図5（b）に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有し、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止された構造を有する。この様な構造を有するハニカム構造体において、被処理流体は流入口側端面42が封止されていない流通孔3、すなわち流出口側端面44で端部が封止されている流通孔3に流入し、多孔質の隔壁2を通過して隣の流通孔3、すなわち流入口側端面42で端部が封止され、流出口側端面44が封止されていない流通孔3から排出される。この際隔壁2がフィルターとなり、例えばディーゼルエンジンから排出されるスoot（スス）などが隔壁に捕捉され隔壁上に堆積する。この様に使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造体内の温度分布が不均一となり、ハニカム構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター（以下DPFという）として用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化がおこり、再生温度の不均一化による再生効率の低下及び大きな熱応力によるクラックが発生しやすいという問題があった。また、再生時の温度分布が均一でないために、フィルター全体にわたり最適温度とすることが難しく、再生効率の向上を図ることが困難であった。

このため、ハニカム構造体を複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4335783号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミックス材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉱物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が800℃において0.1%以下となるセラミックス接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コージェライトのハニカムセグメントを同じくコージェライトセメントで接合したセラミックスハニカム構造体が開示されている。更に特開平8-28246号公報には、ハニカムセラミックス部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックスハニカム構造体が開示されている。また、熱伝導率が高く、耐熱性の高い炭化珪素系の材料等を用いてハニカム構造体を作ることにより局所的な高温化を防止し、熱応力によるハニカム構造体の破損を防止することも試みられている。

しかしながらセグメント化することにより、及び／又は炭化珪素系の材料のように耐熱性の高い材料を用いることにより熱応力による破損はある程度抑制できるものの、ハニカム構造体の外周部と中心部の温度差を解消することはできず、均一な再生による耐久性の向上という点では不十分であった。また、再生時における局所的な発熱が生じる場合もあった。

また、特開2001-162119号公報には、シール材層（接合層）の厚さが0.3～5mmであって、かつその熱伝導率が0.1～10W/mkのセラミックスフィルタ集合体とすることで、全体の温度を均一化し部分的な燃え残りが生じにくいフィルターが開示されている。しかしながら接合層厚さと熱伝導率を一定範囲にすることにより、部分的な燃え残りをなくしスートの再生効率を上げることはできるものの、局所的に高温発熱したときに発生する温度勾配を抑制し熱応力を抑えるには十分ではなく、スート再生可能な限界スート量の向上という点では不十分であった。

発明の開示

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、温度の過度な上昇を抑制でき、耐久性に優れ、特にDPFとして用いた場合にスート再生可能な限界スート量の値が高いハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第1の側面は、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔とを有する複数のハニカムセグメントが、接合層を介して接合一体化されてなるハニカム構造体であって、前記外周壁の熱伝導率及び厚みを各々 κ_c (W/mK) 及び d_c (cm)、前記外周壁上に形成されている接合層の熱伝導率及び厚みを各々 κ_a (W/mK) 及び d_a (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 κ (W/mK) 及び d (cm) とした場合に、

$$d / \{ (\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c) \} \geq \kappa \geq d / \{ (\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c) \} \times 0.6$$
の関係である外周壁及び接合層を含むことを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

第1の側面において、外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことが好ましく、前記接合層が、前記粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含み外周壁上に直接形成されている中間層と、接着層とを含むことが更に好ましい。また、本発明の第1の側面において、接合層が、 25°C において 70 dyn/cm 以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含むことが好ましく、接合層の原料に含まれる前記液体が、 25°C において、密度が $0.9 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことが更に好ましい。また、接合層がセラミックスを含むことが好ましく、ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料を主成分とすることが好ましい。また、ハニカムセグメン

トにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることが好ましく、ハニカム構造体の70容量%以上が、断面積が $900\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。

本発明の第2の側面は、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む本発明の第1の側面（請求項1乃至9の何れか1項に記載）のハニカム構造体の製造方法であって、前記形成工程が、粒子状物質Sを含む焼成原料を焼成する焼成工程を含み、前記接合工程が接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、かつ前記接合剤が、前記焼成原料中の粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。第2の側面において、接合層を形成するための接合剤を施与する前記工程が、ハニカムセグメントの外周壁上に、少なくとも1層の中間層を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことが好ましい。

本発明の第3の側面は、外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む本発明の第1の側面（請求項1乃至9の何れか1項に記載）のハニカム構造体の製造方法であって、前記接合工程が、少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、前記接合剤が、 25°C において 70 dyn/cm 以下の表面張力を有する液体を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。第3の側面において、 25°C において 70 dyn/cm 以下の表面張力を有する前記液体が、 25°C において、密度が $0.9 \sim 1.1\text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことが

好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 (a) は、本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図、図 1 (b) は、本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な斜視図、図 1 (c) は本発明のハニカム構造体の一形態を示す模式的な平面図である。

図 2 は、図 1 (c) における I I 部の模式的な拡大図である。

図 3 は、本発明のハニカム構造体の外周壁と接合層の別の形態を示す、図 1 (c) における I I 部に対応する部分の模式的な拡大図である。

図 4 (a) は、本発明のハニカム構造体の別の形態を示す模式的な斜視図であり、図 4 (b) は、図 4 (a) における I V b 部の模式的な拡大図である。

図 5 (a) は、従来のハニカム構造体を示す模式的な斜視図であり、図 5 (b) は、図 5 (a) における V b 部の模式的な拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面にしたがって、本発明のハニカム構造体及びハニカム構造体の製造方法を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔方向 (X 軸方向) に対する垂直の断面を意味する。

本発明の第 1 の側面におけるハニカム構造体 1 は、例えば図 1 (a)、(b) 及び (c) に示すように、外周壁 7 と、外周壁 7 の内側に配置された隔壁 2 と、隔壁 2 により仕切られた、X 軸方向に貫通する多数の流通孔 3 とを有する複数のハニカムセグメント 1 2 が、接合層 8 を介して接合一体化されてなるハニカム構造体である。

第 1 の側面の重要な特徴は、ハニカム構造体が、例えば図 2 に示すように、外周壁 7 の熱伝導率及び厚みを各々 κ_c (W/mK) 及び d_c (cm)、外周壁 7 上に形成されている接合層 8 の熱伝導率及び厚みを各々 κ_a (W/mK) 及び d_a (cm)、外周壁 7 と接合層 8 とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 κ (W/mK) 及び d (cm) とした場合に、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c$

) $\geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$ という関係が成り立つ外周壁 7 及び接合層 8 を含むことである。なお本発明において、熱伝導率は厚み方向の熱伝導率を意味する。

外周壁 7 の厚みを d_c (cm)、該外周壁上に形成されている接合層 8 の厚みを d_a (cm) とすると、この両者を合わせた層 (以下、外接層という) 9 の厚み d (cm) は、 $d = d_a + d_c$ となる。また、外周壁 7 の熱伝導率を κ_c (W/mK)、接合層 8 の熱伝導率を κ_a (W/mK) とすると、外接層 9 の熱伝導率 κ (W/mK) は、直列の関係の複合則から、以下の関係式で表される。

$$\kappa / d = [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times X \quad \cdots (1)$$

(ここで、 $X = 0 \sim 1$)

式 (1) において、 X は界面における熱伝達の割合を示し、 $X = 1$ であれば界面における熱抵抗のロスなしに熱が伝導することを示し、 $X = 0$ であれば界面において熱が完全に遮断されていることを示す。 X の値が 0.6 より小さいと、接合層 8 の熱伝導率の値に依らず、界面での熱抵抗が大きくなることでハニカム構造体内での温度分布が不均一になり、熱応力の発生によりハニカム構造体にクラックが生じやすくなる。したがって、 X の値を 0.6 以上、好ましくは 0.8 以上、更に好ましくは 0.9 以上とすることにより、ハニカムセグメント間の熱の伝導がスムーズに行われ、ハニカム構造体内の温度分布の均一化を図ることができる。

すなわち、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$ 、好ましくは、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.8$ 、更に好ましくは、 $d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.9$ という関係であることにより、ハニカム構造体内の温度分布の均一化を図ることができる。

本発明の第 1 の側面におけるハニカム構造体は、上述の関係式を満たす外周壁及び接合層を含むことが必要であるが、接合層とその両側の外周壁が何れも上述の関係式を満たすことが好ましい。また、第 1 の側面において、ハニカムセグメントの接合層が形成されている外周壁の 50 体積%以上、更に好ましくは 70 体

積%以上、さらにより好ましくは90体積%以上が、その外周壁上に形成されている接合層と上述の関係を満たすことが好ましい。最も好ましくは、総ての外周壁が、その外周壁上に形成されている接合層と上記の関係式を満たすことである。

上述の関係を満足させるため、すなわち外周壁と接合層との界面における熱抵抗を減少させるための好ましい実施形態は、例えば外周壁が粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により形成され、接合層が、粒子状物質Sの平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質Aを含む構成とすることである。外周壁が粒子状物質Sを含む原料の焼成により形成される場合、外周壁の表面には一般に開気孔や凹凸が生じるが、この場合に、接合層が、外周壁の原料である粒子状物質Sの平均粒子径より小さい平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことにより、粒子状物質が外周壁表面の開気孔や凹部に入り込み、アンカー効果により中間層と外周壁との密着性が改善され、界面における熱抵抗を減少させることができる。粒子状物質Aは、大きすぎても小さすぎても十分なアンカー効果は得られず、粒子状物質Aの好ましい平均粒子径は、粒子状物質Sの $1/100 \sim 1/2$ 、更に好ましくは $1/75 \sim 1/5$ 、最も好ましくは $1/50 \sim 1/10$ の範囲である。

更に、図3に示すように、接合層8が少なくとも1層の接着層82と外周壁7に接する中間層84とを含む構成とすることが好ましい。この様な構成とし、中間層84が上述の範囲の粒子径を有する粒子状物質Aを含む構成とすることにより、接着層82には適切な接合強度を持たせるとともに、中間層84が接着層82と外周壁7との密着性を改善することができ、界面における熱抵抗を更に減少させることができる。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体は、図3に示すように、接合層8の両側に外周壁7が存在するため、中間層84を備える場合、中間層84は接合層8の両外側に2層あることが好ましい。この実施形態において、中間層84は、外周壁7と接していること、すなわち外周壁7上に直接形成されていることが必要であるが、中間層は接着層と外周壁との間に2層以上形成されていても良く、この場合には、外周壁上に直接形成されている中間層が上述の範囲の粒子径を

有する粒子状物質Aを含む外周壁との密着性が良好な組成とし、接着層と接している中間層は接着層との密着性が良い組成とし、順次組成を変化させることが好ましい。

また、界面における熱抵抗を減少させる別の好ましい実施形態は、接合層が、25℃において、70 dyn/cm以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含む構成とすることである。接合層は一般に、スラリー、溶液等の容易に変形することができる状態の接合剤を接合面に施与し、2つの接合面を合体させて、乾燥や加熱等することにより形成するものであるが、この場合に、接合層を形成するための原料の成分として、表面張力の低い液体を用いることにより、乾燥や加熱時の収縮により発生する界面のクラックを抑制することができる。界面のクラックは界面における熱抵抗を増大させるため、これを抑制することにより、界面における熱抵抗の増大を抑制することができる。液体の表面張力が大きすぎると上述のような問題が生じ、小さすぎると接合面への施与が難しくなる。したがって、当該液体の表面張力は、25℃において、好ましくは70 dyn/cm以下であって、更に好ましくは20 dyn/cm以上である。

接合剤に用いられる液体として、70 dyn/cm～20 dyn/cmの液体を選択して用いても良いが、当該液体の成分として水を含む場合、水の表面張力は25℃において、約72 dyn/cmである。したがって水の表面張力を下げることが好ましく、このためには、例えば密度が水に近く、表面張力の小さい液体である有機物を水に加え、当該有機物と水とを含む構成とすることが好ましい。この場合には、当該有機物は、水と良く混和することが好ましく、25℃において、密度が0.9～1.1 g/cm³の液体であって水よりも小さい表面張力、例えば40～70 dyn/cmの値を有することが好ましく、更に水との親和性があることが好ましい。具体的には、例えば酢酸、安息香酸エチル、ギ酸エチル、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。

第1の側面のハニカム構造体における接合層は、熱膨張が大きすぎると熱衝撃などでクラックを生じやすいために、熱膨張率が比較的低いものが好ましい。接合層の20℃～800℃の範囲における熱膨張率は、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、 $1.5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が更に好ましく、2.

$0 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲が最も好ましい。また、接合層とハニカムセグメントとの熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において界面に熱応力が集中するため好ましくない。接合層とハニカムセグメントとの $20^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ までの熱膨張係数の差は、好ましくは $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

また、接合層の熱伝導率 κ_a に対するハニカムセグメントの熱伝導率 κ_s の比、すなわち κ_s / κ_a の比は $5 \sim 300$ 、好ましくは $8 \sim 280$ 、更に好ましくは $10 \sim 250$ の範囲内が好ましい。 κ_s / κ_a 値が小さすぎると接合層が断熱層として寄与しないために接合層を介して隣のハニカムセグメントに熱が伝わる効果によりハニカムセグメント内における温度勾配が大きい傾向が生じる。一方で κ_s / κ_a 値が大きすぎるとハニカムセグメント 12 に対して接合層の熱伝導率が小さすぎるために接合層に生じる温度勾配が大きくなりすぎ接合層にクラックが生じやすくなり、場合によってはハニカムフィルターの破損に到る。

接合層の厚み d_a が厚すぎてもハニカムセグメント間の熱伝導が阻害され好ましくない。また、接合層の厚みが薄すぎると十分な接合強度が得られず好ましくない。接合層の厚み d_a は、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ cm}$ の範囲である。

接合層は、セラミックスを主成分とすることが好ましく、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの 1 種又は 2 種以上；炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス、Fe-Cr-Al 系金属、ニッケル系金属又は金属 Si と SiC 等の無機粉体の 1 種又は 2 種以上；セラミックファイバーなどの無機繊維の 1 種又は 2 種以上；及び無機バインダー等を含む原料から乾燥、加熱、焼成等により形成されることが好ましい。コロイダルゾルは、接着力を付与するために好適であり、無機粉体は、ハニカムセグメントの外周壁との親和性を向上させるために好適であり、ハニカムセグメントの主成分と熱膨張の値が近い無機粉体が好ましい。また、無機繊維は、接合層に靱性を好適に付与する補強材として好適である。接合層中に接着層と中間層とを設ける場合には、上記成分の中から各々適切な成分を選択して、接着層及び／又は中間層の成分として用いることができる。

本発明の第 1 の側面において、ハニカムセグメントの主成分は、酸化物又は非

酸化物の各種セラミックスなどが考えられるが、強度、耐熱性等の観点から、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素-コージェライト系複合材料、珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなることが好ましく、熱伝導率及び耐熱性の点で、炭化珪素又は珪素-炭化珪素複合材料が特に適している。ここで、「主成分」とは、ハニカムセグメントの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。また、第1の側面において、ハニカムセグメントが金属珪素(Si)と炭化珪素(SiC)の複合材料を主成分とする場合、ハニカムセグメントの $Si/(Si+SiC)$ で規定されるSi含有量が少なすぎるとSi添加の効果が得られにくくなり、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。したがってSi含有量は、5~50質量%であることが好ましく、10~40質量%であることが更に好ましい。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントの隔壁及び外周壁は、フィルター及び/又は触媒担体の役割を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁及び外周壁の厚さに特に制限はないが、隔壁又は外周壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁又は外周壁が薄すぎると強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30~2000 μ m、更に好ましくは40~1000 μ m、最も好ましくは50~500 μ mの範囲であり、外周壁の厚さは、好ましくは45~3000 μ m、更に好ましくは60~1500 μ m、最も好ましくは75~750 μ mの範囲である。また、ハニカムセグメントの隔壁及び外周壁の熱伝導率が小さすぎるとハニカムセグメント内及びハニカムセグメント間の熱の伝導が阻害され好ましくない。隔壁及び外周壁の熱伝導率は、好ましくは10~60W/mK、更に好ましくは15~55W/mK、最も好ましくは20~50W/mKである。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントのセル密度(単位断面積当たりの流通孔の数)に特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、フィルターとしての強度及び有効GSA(幾何学的表面積)が不足し、セル密度が大きすぎ

ると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、 $6 \sim 2000$ セル/平方インチ ($0.9 \sim 311$ セル/ cm^2)、更に好ましくは $50 \sim 1000$ セル/平方インチ ($7.8 \sim 155$ セル/ cm^2)、最も好ましくは $100 \sim 400$ セル/平方インチ ($15.5 \sim 62.0$ セル/ cm^2)の範囲である。また、流通孔の断面形状(セル形状)に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。

本発明の第1の側面において、ハニカムセグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、熱応力による破損の問題が生じ、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。好ましいハニカムセグメントの大きさは、断面積が $900\text{mm}^2 \sim 10000\text{mm}^2$ 、更に好ましくは $900\text{mm}^2 \sim 5000\text{mm}^2$ 、最も好ましくは $900\text{mm}^2 \sim 3600\text{mm}^2$ であり、ハニカム構造体の70容量%以上が、この大きさのハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、例えば図1(a)に示すように断面形状が四角形状、すなわちハニカムセグメントが四角柱状であるものを基本形状とし、図1(b)、(c)に示すように一体化した場合のハニカム構造体の形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体の断面形状には特に制限はなく、例えば図1(b)に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形状とすることができる。また、ハニカム構造体全体の熱伝導率に特に制限はないが、熱伝導率が高すぎると本発明のハニカム構造体であっても放熱が大きすぎて、再生時に十分に温度が上昇せず再生効率が低下するため好ましくない。また、熱伝導率が低すぎると放熱が少なすぎるために温度上昇が大きすぎて好ましくない。 40°C における熱伝導率は好ましくは、 $10 \sim 60\text{W/mK}$ 、更に好ましくは $15 \sim 55\text{W/mK}$ 、最も好ましくは $20 \sim 50\text{W/mK}$ である。

本発明の第1の側面におけるハニカム構造体は、特にDPFとして用いる場合には、図4(a)、(b)に示すように、所定の流通孔3aの開口部が一の端面

4 6において封止され、残余の流通孔 3 bの開口部が他の端面 4 8において封止されていることが好ましい。特に、図 4 (a)、(b)に示すように、端面 4 6及び 4 8が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔 3が互いに反対側となる一方の端部で封止されていることが好ましい。この様に封止することにより、例えば一の端面 4 6から流入した被処理流体は隔壁 2を通して、他の端面 4 8から流出し、被処理流体が隔壁 2を通る際に隔壁 2がフィルターの役目をはたし、目的物を除去することができる。

封止に用いる材料としては、上述のハニカムセグメントに好適に用いることができるセラミックス又は金属として挙げたものの中から選択された 1 種又は 2 種以上の材料を好適に用いることができる。

本発明の第 1 の側面におけるハニカム構造体を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、第 1 の側面のハニカム構造体に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、P t、P d、R h等が挙げられ、これらのうちの少なくとも 1 種をハニカム構造体に担持させることが好ましい。

つぎに本発明の第 2 の側面であるハニカム構造体の製造方法を説明する。

本発明の第 2 の側面であるハニカム構造体の製造方法において、まず、形成工程によりハニカムセグメントを形成する。形成工程におけるハニカムセグメントの形成方法に特に制限はなく、一般的にハニカム構造を有する物を製造する方法を用いることができるが、例えばつぎのような工程で形成することができる。

焼成原料中の粒子状物質 S として、例えば炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のセラミックス、F e - C r - A l 系金属、ニッケル系金属又は金属 S i と S i C 等の粒子状物質を用い、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して、可塑性の坏土を作製する。

この坏土を、例えば押出成形し、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数

の流通孔を有する形状のハニカム成形体を成形する。

これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図1(a)に示すようなハニカムセグメント12を形成することができる。ここで形成するハニカムセグメントは、上述の本発明の第1の側面において説明した好ましい形状とすることができる。

つぎに、接合層を形成するための接合剤をハニカムセグメントの外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含む接合工程によりハニカム構造体を形成する。

本発明の第2の側面の重要な特徴は、接合工程において、接合層を形成するために施与する接合剤が、形成工程において用いられる粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ 、更に好ましくは $1/75 \sim 1/3$ 、最も好ましくは $1/50 \sim 1/4$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことである。粒子状物質Sを含む焼成原料の焼成により、外周壁の表面には一般に開気孔や凹凸が生じるが、この場合に、接合剤が、上述の範囲の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことにより、粒子状物質Aが外周壁表面の開気孔や凹部に入り込み、アンカー効果により接合層と外周壁との密着性が改善され、両者の界面における熱伝導が改善される。

粒子状物質Aとしては、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれるセラミックス；Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属；又は金属SiとSiC等の無機粉体の1種又は2種以上等が好ましく、形成工程で用いる粒子状物質Sと同材質であることが更に好ましい。

接合剤は、更に、シリカゾル又はアルミナゾル等のコロイダルゾルの1種又は2種以上、セラミックファイバーなどの無機繊維の1種又は2種以上、無機バインダー、有機バインダーなどを含むことが好ましい。また、上述のような固形成分の他に液体成分を含むことが施与を容易にする点で好ましく、液体成分と固形成分のスラリーとなっていることが更に好ましい。

接合剤を外周壁上に施与する方法に特に制限はなく、例えば、スプレー法、ハ

ケ・筆等による塗布、ディッピング法等により施与することができる。

本発明の第2の側面において、接合剤の施与は、1種類の接合剤を一度施与すれば良いが、複数回に分けて施与しても良い。また、2種類以上の接合剤を2回以上に分けて施与することが好ましい。この場合には、図3に示すように接合すべき2つの外周壁7の少なくとも一方、好ましくは両方の上に少なくとも1層の中間層84を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層82を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことが好ましい。この場合には、外周壁上に直接施与される中間層剤が上述の範囲の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことが好ましい。接合工程がこの様な工程を含むことにより、外周壁7上に形成される中間層84に外周壁7との良好な密着性を付与し、接着層82に良好な接合強度を付与することができる。なお、この場合に形成される接合層8は、少なくとも1層の中間層84と少なくとも1層の接着層82を含む複数の層から構成され、接合剤は、中間層剤と接着剤の両者を含むこととなる。

中間層剤及び接着剤は、固形成分と液状成分とを含むことが好ましく、更にスラリー状であることが好ましい。中間層剤及び接着剤の固形成分としては、接合剤に好ましい成分として例示したものの中から選ばれたものを含むことが好ましい。中間層剤及び接着剤を施与する方法に特に制限はなく、接合剤の施与と同様の方法で施与することができる。

接着剤は、中間層剤を施与した後、その上に施与することが好ましい。この場合には、中間層剤を施与後、乾燥・加熱・焼成等を行った後に施与しても良く、また中間層剤の施与後、特に乾燥・加熱・焼成等をせずに施与しても良い。また、中間層剤を側壁7の一方のみに施与する場合は、接着剤を他方の側壁7に直接施与しても良く、この場合は中間層剤と接着剤の施与の順番は問わない。

この様に接合剤を施与した後、各ハニカムセグメントを一体化させてハニカム構造体を形成する。その後、接着剤の種類によっては、更に乾燥及び／又は焼成することによりより強固な接着力を得ることができる。

つぎに本発明の第3の側面であるハニカム構造体の製造方法を説明する。

本発明の第3の側面であるハニカム構造体の製造方法において、まず、ハニカ

ムセグメントを形成する。本発明の第2の側面と同様、ハニカムセグメントの製造方法に特に制限はなく本発明の第2の側面と同様の工程で製造することができる。

つぎに形成されたハニカムセグメントを、接合工程により接合してハニカム構造体を形成する。接合工程は、接合すべき外周壁7上に少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含む。本発明の第3の側面の重要な特徴は、該接合剤が、25℃において70dyn/cm以下、好ましくは20dyn/cm以上の表面張力を有する液体を含むことである。接合剤は、一般に固形成分と液体成分を含むが、上述の範囲の表面張力を有する液体成分を含むことにより、接合剤の乾燥・加熱時の収縮により発生する界面のクラックを抑制することができる。

本発明の第3の側面の接合工程において、1種類の接合剤のみを外周壁上に施与しても良いが、本発明の第2の側面の説明で述べたような中間層剤を施与した後、その上から接着剤を施与しても良い。この場合において、上述の液体は、中間層剤又は接着剤の少なくとも一方に含まれれば良く、少なくとも接着剤に含まれていることが好ましい。また、本発明の第2の側面と本発明の第3の側面を組み合わせるハニカム構造体を製造することも好ましい。

上記のように、25℃において70dyn/cm以下、好ましくは20dyn/cm以上の表面張力を有する液体は、例えば密度が水に近く、表面張力の小さい液体である有機物を水に加え、当該有機物と水とを含む構成とすることにより好適に得ることができる。この場合には、当該有機物は、水と良く混和することが好ましく、25℃において、密度が0.9~1.1g/cm³の液体であって水よりも小さい表面張力、例えば10~50dyn/cmの値を有することが好ましく、更に水との親和性があることが好ましい。具体的には、例えばジメチルフォルムアミド、酢酸、安息香酸エチル、ギ酸エチル、などが挙げられる。

第2及び／又は本発明の第3の側面により製造されたハニカム構造体をフィルター、特にDPF等に用いる場合には、流通孔の開口部を封止材により交互に目封止することが好ましく、更に端面を交互に市松模様状になるように目封止することが好ましい。封止材による目封止は、目封止をしない流通孔をマスキングし

、原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述のハニカムセグメントの製造工程の間、すなわちハニカムセグメントの成形後、焼成前に目封止すると焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成後に目封止しても良く、成形後であればどこで行っても良い。用いる目封止材の材料は、前述のハニカムセグメントの好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、ハニカムセグメントに用いる原料と同材質の原料を用いることが好ましい。

また、本発明において、ハニカム構造体に触媒を担持させても良い。この方法は、当業者が通常行う方法で良く、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。この工程もハニカムセグメントの成形後であればどの時点で行っても良い。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

(実施例及び比較例)

(ハニカムセグメントの作製)

焼成原料として、粒子状SiC粉（粒子状物質S）及び金属Si粉を表1に示す質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁厚さが $380\mu\text{m}$ 、外周壁の厚さが $500\mu\text{m}$ 、セル密度が約 $31.0\text{セル}/\text{cm}^2$ （ $200\text{セル}/\text{平方インチ}$ ）、断面が一辺 35mm の正方形、長さが 152mm のハニカム成形体A及びBを得た。これを、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部で、ハニカムセグメントの製造に用いた材料と同様の材料で目封止して、乾燥させた後、大気雰囲気中約 400°C で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約 1450°C で焼成して、Si結合SiCのハニカムセグメントA及びBを得た。

(表 1)

ハニカム セグメント	SiC平均粒 子径[μm]	SiC配合量 [質量%]	金属Si平均粒 子径[μm]	金属Si配合量 [質量%]	平均細孔径 [μm]	気孔率 [%]	4点曲げ強度 [MPa]	ヤング率 [GPa]	熱伝導率 [W/mK]
A	32.6	80	4	20	10	45	20	15	25
B	50	70	4	30	15	40	35	25	35

(接着剤の調製)

表2に示す組成で、液体成分として水及びジメチルフォルムアミドを用い、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ のアルミノシリケート質繊維、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の粒子状炭化珪素、珪酸ジルコニウム及び40質量%シリカゾル水溶液に、無機バインダーとして粘土を混合し、表2に示す量の水を加えてミキサーを用いて30分間混練を行い、接着剤A及びBを得た。液体成分の表面張力は毛管法によって求めた。

(表2)

接着剤	アルミ/シリケート 繊維[質量%]	炭化珪素 [質量%]	シリカゾル [質量%]	粘土[質量%]	水[質量%]	シメチルホルム アミド[質量%]	液体成分の表面 張力[dyn/cm]	熱伝導率 [W/mK]	密度 [g/cm ³]
A	32	37	20	1	8	2	60	0.3	1
B	32	37	20	1	10	—	72	0.9	1.7

(中間層剤の調製)

中間層剤として表 3 に示す平均粒子径の粒子状炭化珪素（粒子状物質 A）と 40 質量％シリカゾル水溶液とを混合し、これに水を加えてスラリーとして、中間層剤 A～D を得た。

(表 3)

中間層剤	炭化珪素 [質量%]	平均粒子 径 [μm]	シリカゾル [質量%]	水[質量%]
A	37.5	3	25	37.5
B	37.5	11	25	37.5
C	37.5	0.2	25	37.5
D	37.5	20	25	37.5

(実施例 1～5 及び比較例 1～4)

表 4 に示す組み合わせで、ハニカムセグメントの外周壁上に中間層剤を約 30 μm の厚さに塗布した後、接着剤を塗布した。そして表 4 示す組合せでハニカムセグメント同士を一体化し、144mm (5.66 インチ) \times 152mm (6 インチ) のDPF用ハニカム構造体を作製した。得られたハニカム構造体の外周壁と接合層との界面を光学顕微鏡により観察し、クラックの発生度合いを評価し、その結果を表 4 に示した。また、ハニカムセグメントの外周壁、接合層及び外接層の熱伝導率をそれぞれ別個にレーザーフラッシュ法により求めて、式 (1) に代入して、X の値を求め、表 4 に示した。

実施例 1～5 及び比較例 1～4 で得られたハニカム構造体を、直噴式 3 リットルディーゼルエンジンの排気管に接続し、30 ppm のローディア社製 Ce 燃料添加剤を含有する軽油を用いてエンジンを運転し、規定量のススをハニカム構造体に溜めた後、続けてプロパンガスバーナーにてハニカム構造体を 600℃ に昇温させ、バイパスバルブの切り替えによりハニカム構造体内を 18% の酸素濃度としススを燃焼させてハニカム構造体を再生した。ススの量を 4 g/L から 2 g/L ずつ増やしていき、顕微鏡観察においてハニカム構造体の端面にクラックが認められた捕集堆積スースト量を限界スースト量とし、表 4 に示した。

(表 4)

	ハニカム セグメント	接着剤	中間層剤	X値	界面観察結果	限界スート堆積量(g/L)
実施例 1	A	A	—	0.9	クラックなし	10
実施例 2	A	B	A	0.85	クラックなし	12
実施例 3	A	B	B	0.7	クラックなし	12
実施例 4	A	A	A	0.98	クラックなし	12
実施例 5	B	A	—	0.95	クラックなし	12
比較例 1	A	B	—	0.5	一部クラック	8
比較例 2	A	B	C	0.5	一部クラック	8
比較例 3	A	B	D	0.3	全体クラック	6
比較例 4	B	B	—	0.55	一部クラック	8

表 4 に示すように実施例 1 ～ 5 のハニカム構造体は、初期界面観察においてクラックが観察されず、外周壁と接合層との界面における良好な密着性を示した。更に、比較例 1 ～ 4 のハニカムフィルターと比較して限界スート量の値が大きく、本発明のハニカムフィルターは耐久性において明らかに優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明の第1の側面におけるハニカム構造体は、式(1)におけるXの値が0.6以上であるために外周壁と接合層の界面の密着が良好となり、良好な耐久性を示した。また、第2及び／又は第3の側面により、本発明のハニカム構造体を好適に製造することができた。なお、本発明のハニカム構造体はDPFに特に好適に用いられるが、本発明の効果は、ハニカム構造体の過度の温度上昇を抑え、ハニカム構造体内の温度分布を均一にすることにあり、その用途はDPFだけには限られない。

請 求 の 範 囲

1. 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた、軸方向に貫通する多数の流通孔とを有する複数のハニカムセグメントが、接合層を介して接合一体化されてなるハニカム構造体であって、前記外周壁の熱伝導率及び厚みを各々 κ_c (W/mK) 及び d_c (cm)、前記外周壁上に形成されている接合層の熱伝導率及び厚みを各々 κ_a (W/mK) 及び d_a (cm)、前記外周壁と前記接合層とを合わせた層の熱伝導率及び厚みを各々 κ (W/mK) 及び d (cm) とした場合に、

$$d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \geq \kappa \geq d / [(\kappa_a / d_a) + (\kappa_c / d_c)] \times 0.6$$

の関係である外周壁及び接合層を含むことを特徴とするハニカム構造体。

2. 外周壁が粒子状物質 S を含む焼成原料の焼成により形成され、前記接合層が、前記粒子状物質 S の平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質 A を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のハニカム構造体。

3. 前記接合層が、前記粒子状物質 S の平均粒子径に対して $1/100 \sim 1/2$ の範囲である平均粒子径を有する粒子状物質 A を含み外周壁上に直接形成されている中間層と、接着層とを含むことを特徴とする請求項 2 に記載のハニカム構造体。

4. 接合層が、 25°C において 70 dyn/cm 以下の表面張力を有する液体を含む原料から形成された層を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

5. 接合層の原料に含まれる前記液体が、 25°C において、密度が $0.9 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことを特徴とする請求項 4 に記載のハニカム構造体。

6. 接合層がセラミックスを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

7. ハニカムセグメントが、炭化珪素又は珪素－炭化珪素複合材料を主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載のハニカム構造体。

8. ハニカムセグメントにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のハニカム構造体。

9. ハニカム構造体の70体積%以上が、断面積が $900\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントから構成されていることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

10. 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む請求項1乃至9の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記形成工程が、粒子状物質Sを含む焼成原料を焼成する焼成工程を含み、前記接合工程が接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程とハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、かつ前記接合剤が、前記焼成原料中の粒子状物質Sの平均粒子径に対して、 $1/100 \sim 1/2$ の平均粒子径を有する粒子状物質Aを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

11. 接合工程が接合層を形成するための接合剤を施与する前記工程が、ハニカムセグメントの外周壁上に、少なくとも1層の中間層を形成するための中間層剤を施与する工程と、少なくとも1層の接着層を形成するための接着剤を施与する工程とを含むことを特徴とする請求項10に記載のハニカム構造体の製造方法。

12. 外周壁と、前記外周壁の内側に配置された隔壁と、前記隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔とを有するハニカムセグメントを形成する形成工程と、前記ハニカムセグメントを接合してハニカム構造体を形成する接合工程とを含む請求項1乃至9の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記接合工程が、少なくとも1層の接合層を形成するための接合剤を外周壁上に施与する工程と、ハニカムセグメントを一体化する工程とを含み、前記接合剤が、 25°C において 70 dyn/cm 以下の表面張力を有する液体を含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

13. 25°C において 70 dyn/cm 以下の表面張力を有する前記液体が、

25℃において、密度が0.9～1.1 g/cm³の液体であって水よりも小さい表面張力を有する有機物と、水とを含むことを特徴とする請求項12に記載のハニカム構造体の製造方法。

1/5

図1(a)

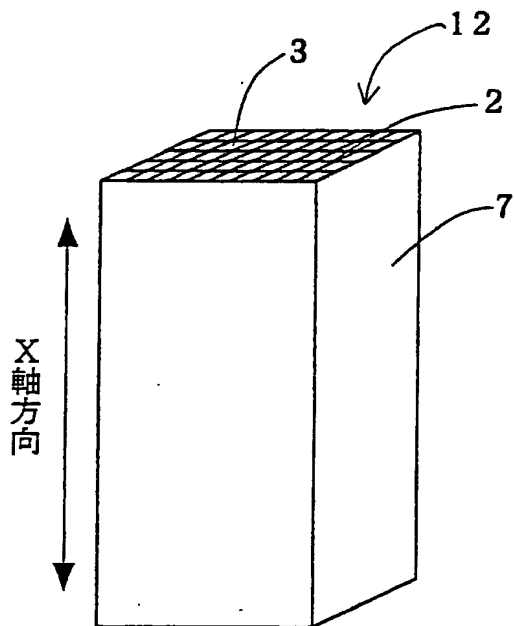


図1(b)

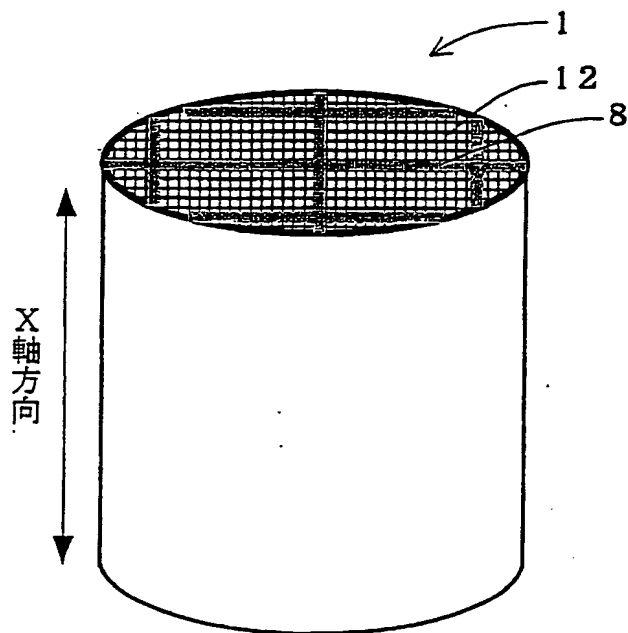
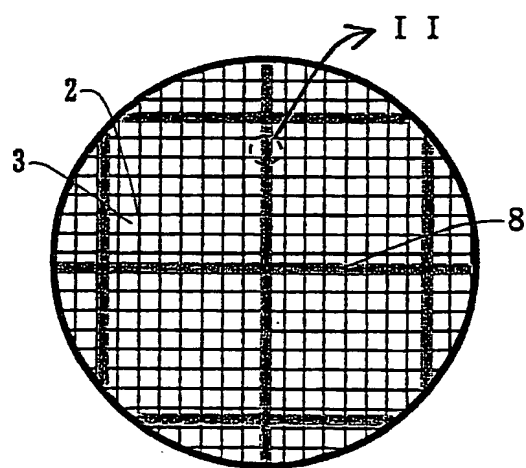
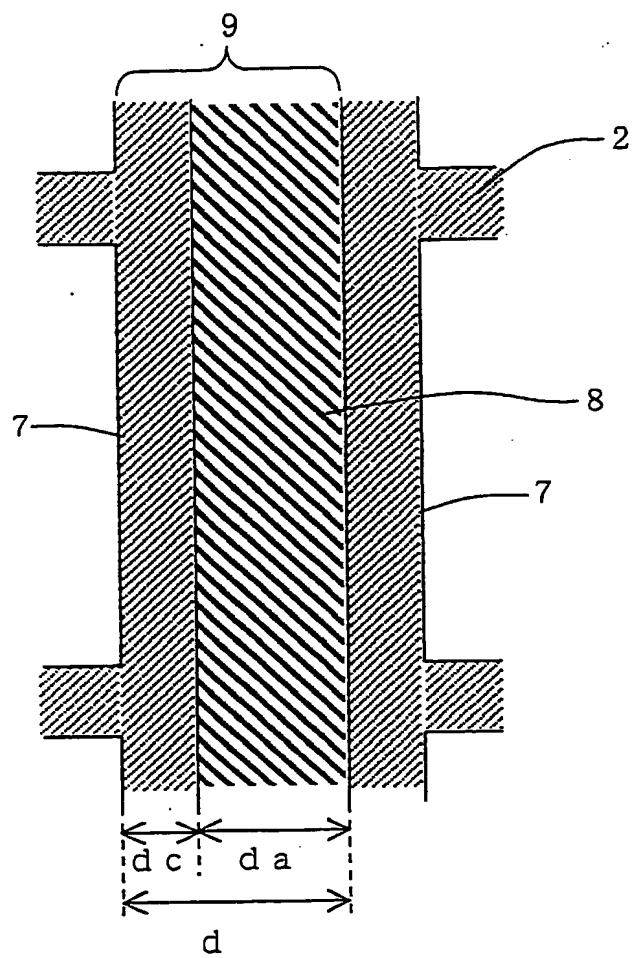


図1(c)



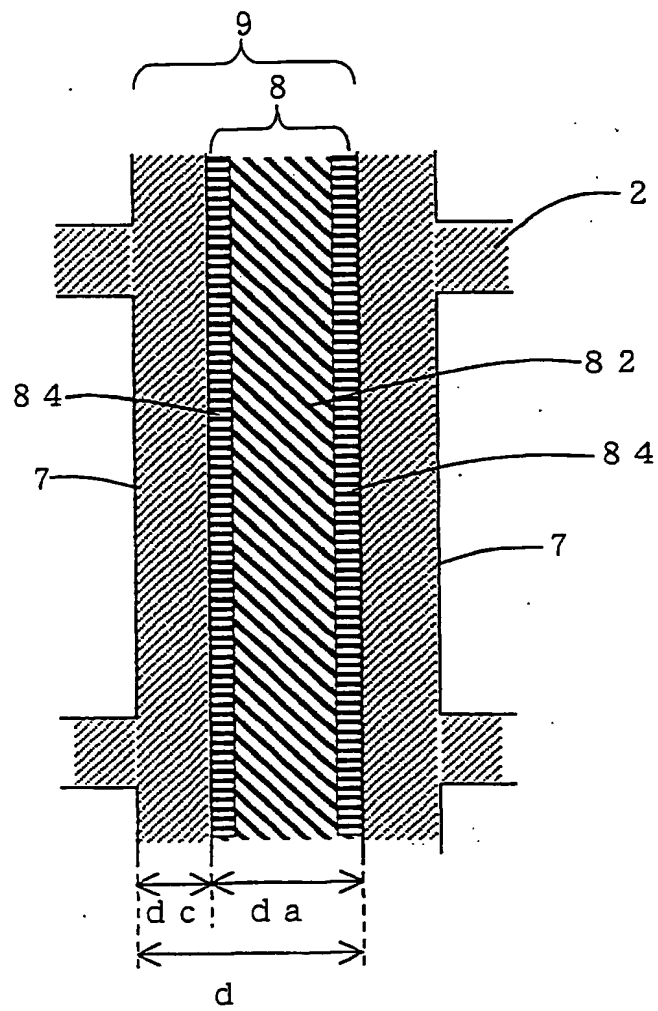
2/5

図 2



3/5

図3



4/5

図4(a)

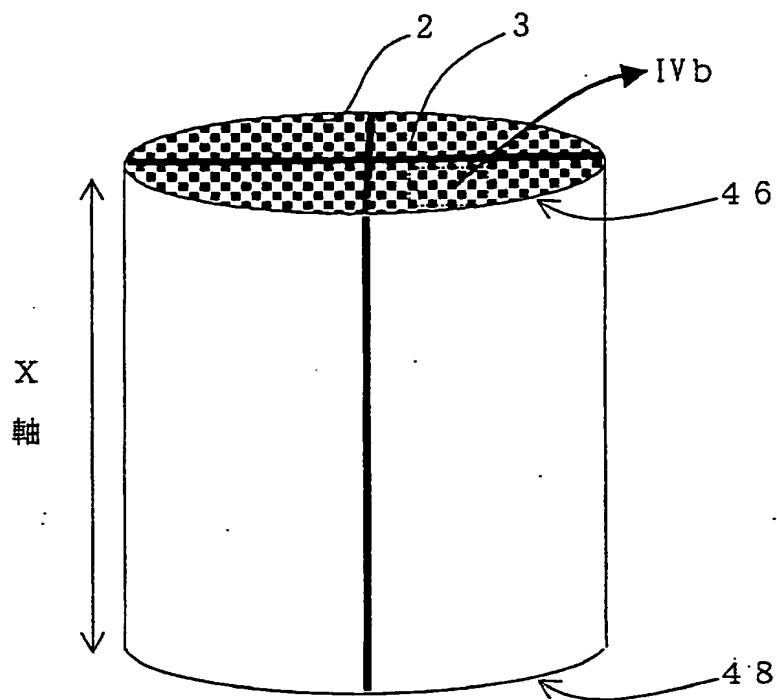
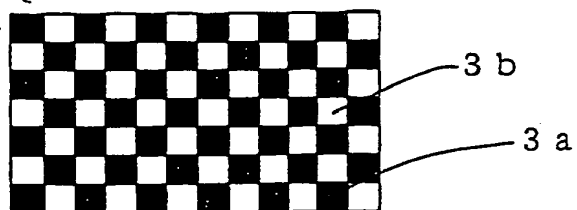


図4(b)



5/5

図5(a)

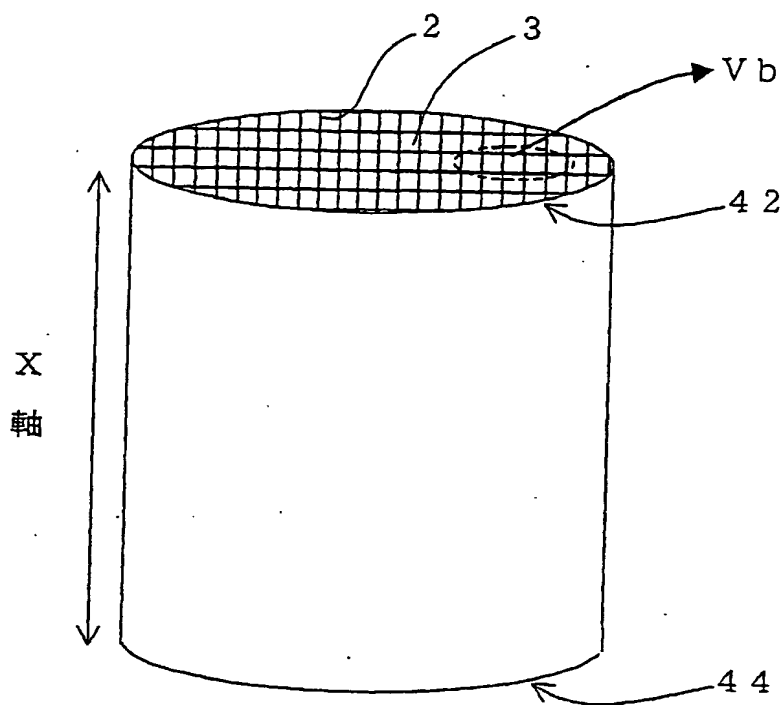
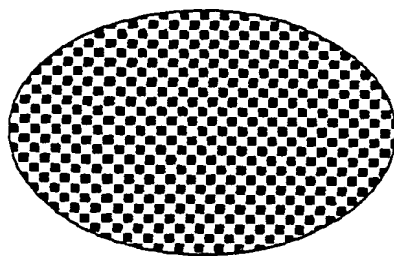


図5(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01J35/04, B01D53/86, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-273137 A (Ibiden Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Column 1, lines 2 to 31 (Family: none)	1-13
A	WO 01/51173 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Table 1 & JP 2001-190916 A	1-13
A	JP 2001-190917 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Table 1 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2003 (18.02.03)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86, B01D 39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F01N 3/02, B01J 35/04, B01D 53/86, B01D 39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-273137 A (イビデン株式会社), 2002.09.24, 第1欄, 第2-31行 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 01/51173 A (NGK INSULATORS, LTD.), 2001.07.19, 表1 & JP 2001-190916 A	1-13
A	JP 2001-190917 A (日本碍子株式会社), 2001.07.17, 表1 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3T

9719

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

